

MoS₂の価電子帯の光電子分光

No. K80

二股 佑允

ユーザーベネフィット

- ◆ XPSは物質最表面の分析（分析深さは約10 nm）が可能です。
- ◆ ULTRA2搭載のArクラスターイオン銃を用いれば、ダメージを与えずに表面のコンタミのみを除去することができます。

■はじめに

近年、二次元構造の単純さや独特の対称性等に起因するユニークな特性から、MoS₂などの二次元材料に関心が寄せられています。二次元材料は、バルク材料が適さないアプリケーションに有用です。使用用途としては、トランジスタ、センサー、電極、絶縁体などがあります。

本報告では、X線および深紫外線を使用し、二硫化モリブデン(MoS₂)の価電子帯の光電子スペクトルを取得しました。スペクトル測定はArガスクラスターイオンによって行い、クリーニング前後でのサンプルのスペクトルの違いを検証しました。MoS₂薄膜の表面分析を行い、表面の性質と結合状態に関して有益な情報を引き出しました。

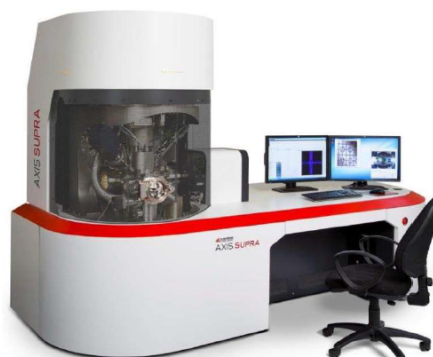


図1 KRATOS ULTRA2™装置全体像

■分析手法と使用装置

XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) は固体表面に軟X線を照射したときに放出される光電子のエネルギーを測定する表面分析手法であり、物質表面の元素の定性・定量分析、化学結合状態分析ができます。XPSの分析深さは表面から約10 nmとごく浅く、物質最表面の化学状態に関する情報を得ることができます。UPS(Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy)は、紫外光を照射した際に試料から放出される光電子のエネルギーを測定する分析手法です。XPSと比較して線源のエネルギーが低いため、XPSよりさらに表面近傍の情報を得ることができます。また高いエネルギー分解能から、材料の仕事関数の測定に使用されています。両者の特徴を表1に示します。

本報告では、XPSとUPSの両方の分析手法を兼ね備える、イメージングX線光電子分析装置(KRATOS ULTRA2®)を使用しました。装置全体像を図1に示します。ULTRA2は世界最高レベルのラージエリア感度を持つ表面分析装置であり、導体で< 0.48 eV(Ag 3d 5/2)、絶縁物で< 0.68 eV(C 1s COO)の高いエネルギー分解能を誇ります。この優れたエネルギー分解能により、ULTRA2は試料表面近傍の結合状態解析において力を発揮します。

表1 XPSとUPSの特徴

名称	励起源	深さ分解能	得られる情報
UPS	紫外光	~3nm	材料の仕事関数など
XPS	X線	~10nm	元素組成、化学状態

■実験と結果考察

分析前に表面に汚れが付着するのを防ぐため、MoS₂は剥離した後すぐに装置の試料導入室へ搬入しました。しかしながら、得られたsurveyスペクトルから、試料表面には大気中のコンタミ(炭化水素)の吸着に由来するCが約17.2%存在することがわかりました。コンタミによる試料表面の被覆が均一であると仮定すると、これは約1.5 nmの吸着物質に相当します。¹⁾

XPS(AlK α , 1486.6eV) とUPS(He II, 40.2eV) により分析された、表面の価電子帯のスペクトルを図2に示します。これらのスペクトルは、価電子帯の状態密度を反映しています。結果、XPSとUPSでスペクトルに大きな違いが確認されました。この違いは以下の2つの理由により説明できます。

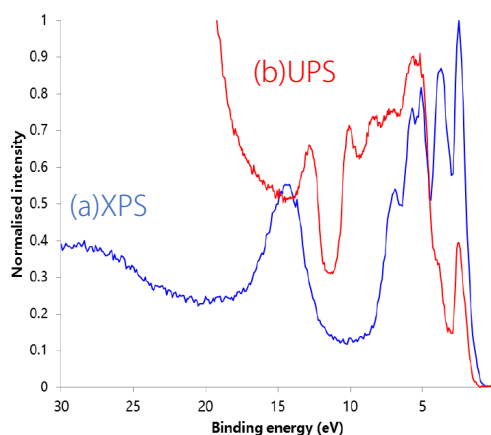


図2 MoS₂の価電子帯のスペクトル—(a)XPS、(b)UPS

第一に、光イオン化断面積の変化が挙げられます。光イオン化断面積は、MoS₂の各電子軌道ごとで異なり、また励起源のエネルギーによっても変化します。今回のケースにおいては、XPS(1486.6eV)とUPS(40.2eV)で光電子の励起エネルギーが異なります。励起エネルギーの違いによりMoS₂の各軌道の光イオン化断面積が変化するため、XPSとUPSでスペクトル形状に違いが生じたと考えられます。

第二に、励起された光電子の運動エネルギーの違いにより、分析深さに大きな差があったことが挙げられます。He IIの場合、UV励起光電子の運動エネルギーはXPSの運動エネルギーよりも大幅に低いため、表面感度が高くなります。これにより、UPSはXPSと比較して遥かに表面に敏感になるため、表面汚れをはじめとする僅かな変化によってスペクトルに違いが生じたと考えられます。

汚れの影響をさらに調査するために、表面を5kV Ar₂₀₀₀+クラスターでエッチングして、表面のコンタミを除去しました。その結果を図3に示します。得られたデプスプロファイルより、エッチング後の試料表面のCの存在割合は1%以下であることが確認されました。また、Mo 3dのピーク形状の変化は観察されませんでした。これはArクラスターを用いたエッチングの過程で、選択スパッタリングや硫黄空孔の形成などの試料損傷が起こっていないことを示唆しています。

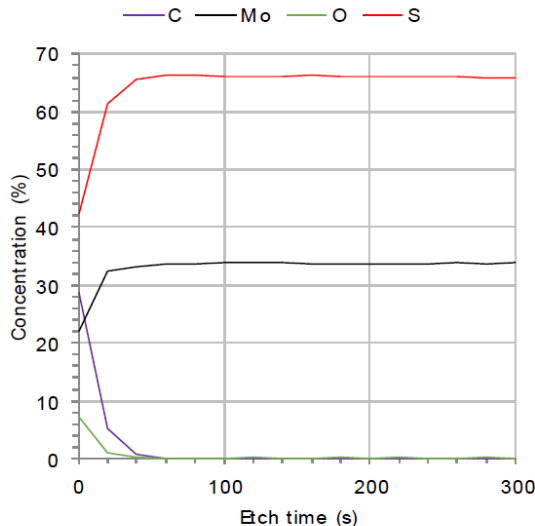


図3 5kV Ar₂₀₀₀+による深さ方向分析

5kV Ar₂₀₀₀+クラスターによるエッチング後のXPSとUPSのスペクトルを図4に示します。その結果、最初の20秒のエッチング後にUPSスペクトルに劇的な変化が見られ、ピークの本数および各ピークの位置がXPSのスペクトルと同じになっていることが確認されました。5本のピークに関して、最も低結合エネルギー側のピークはMo 4dに由来するもので、それ以外の3~7eVにかけての4本のピークはS 3pに起因するものです²⁾。また、その後エッチングを行ってもスペクトル形状の変化は見られませんでした。この結果から、試料表面へのダメージが発生しないような条件でエッチングして表面のコンタミを除去することで、どちらの分析手法でも価電子帯のピークを評価できることが示唆されました。

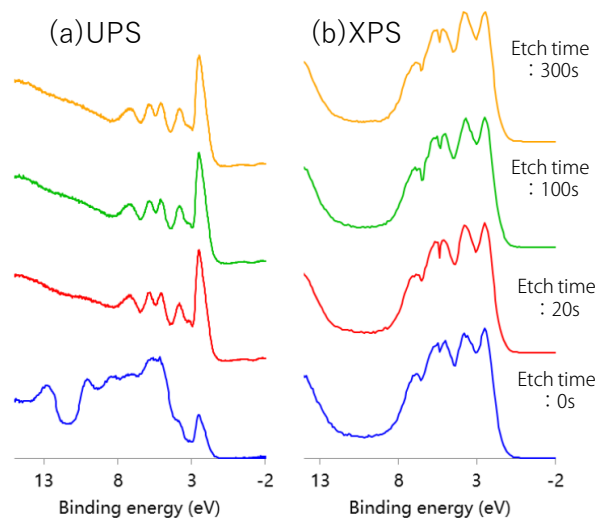


図4 5kV Ar₂₀₀₀+によるエッチング後に得られたHe II

(a)UPSと(b)XPSスペクトル
(青:0秒、赤:20秒、緑:100秒、黄:300秒)

まとめ

XPSとUPSで測定した価電子帯スペクトルの違いを調べるために、剥離したMoS₂表面を分析しました。UPSは、XPSよりもさらに表面に敏感であるため、そのスペクトルには表面の汚れや損傷の影響がより色濃く反映されることがわかりました。

謝辞

このトピックに関するご支援、貴重なご意見を賜った、南洋理工大学のTeddy Salim博士とYongmin He博士に感謝申し上げます。

参考文献

1. P. J. Cumpson, [https://doi.org/10.1002/1096-9918\(200006\)29:6<403::AID-SIA884>3.0.CO;2-8](https://doi.org/10.1002/1096-9918(200006)29:6<403::AID-SIA884>3.0.CO;2-8)
2. S. V. DIDZIULIS and J. R. LINCE et al. Photoelectron Spectroscopy Of MoS₂ at the Sulfur 2p Absorption Edge

ULTRA2は、株式会社 島津製作所の日本およびその他の国における商標です。

株式会社 島津製作所 分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

初版発行：2021年1月

島津コールセンター ☎ 0120-131691

本文中に記載されている会社名および製品名は、各社の商標および登録商標です。本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。

改訂版は会員制サイト Solutions Navigator で閲覧できます。
<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>
閲覧には、会員制情報サービス Shim-Solutions Club にご登録ください。
<https://solutions.shimadzu.co.jp/>

© Shimadzu Corporation, 2021